



AUSLEGESCHRIFT 1 133 716

B 60243 IVb/12 o

ANMELDETAG: 26. NOVEMBER 1960

BESANNTMACHUNG

DER ANMELDUNG

UND AUSGABE DER

AUSLEGESCHRIFT: 26. JULI 1962

1

Es ist bekannt, daß man aliphatische Hydroxyverbindungen mit Chlorierungsmitteln, wie Phosphor-pentachlorid, Phosphor-trichlorid oder Thionylchlorid, in die entsprechenden Chlorverbindungen überführen kann. Nach Möglichkeit bevorzugt man wegen der einfachen Aufarbeitung die Verwendung von Thionylchlorid. Das Thionylchlorid versagt aber häufig bei aliphatischen Polyhydroxyverbindungen, da sich aus den erst gebildeten Chlorsulfinsäureestern unter Chlorwasserstoffabspaltung cyclische Schwefligsäureester bilden, die unter den Reaktionsbedingungen nicht mehr spaltbar sind. Zum Beispiel liefert 2-Butindiol-(1,4) mit Thionylchlorid den cyclischen Schwefligsäureester (Liebigs Annalen der Chemie, Bd. 596, S. 57 [1955]). Ähnlich reagiert Pentaerythritdibromhydrin zu einem cyclischen Erter (deutsches Patent 921 990). Derartige cyclische Schwefligsäureester können außerordentlich brisant zerfallen und sind deshalb sehr unangenehme Begleitstoffe bei der technischen Herstellung von aliphatischen Chlorverbindungen.

Es ist auch bereits bekannt, 2-Butin-1,4-diol in Pyridin mit Thionylchlorid zum 1,4-Dichlorbutin umzusetzen. Dabei wird eine Ausbeute von 83 % der Theorie erhalten.

Es wurde gefunden, daß man aliphatische Di- und Polychlorverbindungen aus entsprechenden Di- oder Polyhydroxyverbindungen in höheren Ausbeuten als bei den bekannten Verfahren und ohne die erwähnten Nachteile erhält, wenn man aliphatische Di- oder Polyhydroxyverbindungen in Gegenwart von N,N-dialkyl-

Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Di- und Polychlor- verbindungen

Anmelder:

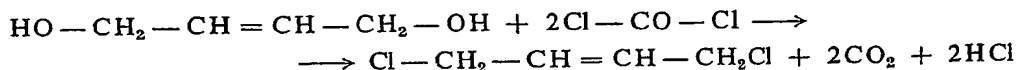
Badische Anilin- & Soda-Fabrik
Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein

Dr. Dieter Ludsteck, Ludwigshafen/Rhein-Edigheim,
Dr. Gerald Neubauer, Frankenthal (Pfalz),
Dr. Heinrich Pasedach, Ludwigshafen/Rhein,
und Dr. Matthias Seefelder,
Ludwigshafen/Rhein-Gartenstadt,
sind als Erfinder genannt worden

2

substituierten Carbonsäureamiden niederer aliphatischer Carbonsäuren oder von N-alkylsubstituierten Lactamen mit den Hydroxylgruppen mindestens äquivalenten Mengen von Thionylchlorid oder Phosgen umgesetzt.

Die Umsetzung läßt sich am Beispiel der Umsetzung des 2-Butendiols-(1,4) mit Phosgen wie folgt wiedergeben:



Aliphatische Hydroxyverbindungen, bei denen diese Arbeitsweise besondere Vorteile bietet, sind aliphatische Diole, z. B. Äthylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Pentandiol, Neopentylglykol, Pentaerythritdichlorhydrin, Buten-(2)-diol-(1,4), Penten-(2)-diol-(1,4), Butin-(2)-diol-(1,4). Ferner Triole und Tetrole, z. B. Glycerin, Butantriol-(1,2,4), Trimethylolpropan, Trimethyloläthan, Pentaerythrit.

Als Beispiele für wirksame N,N-dialkylsubstituierte Carbonsäureamide seien angeführt: N,N-Dimethylformamid, N,N-Diäthylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N,N-Dibutyl-propionamid, N,N-Formylpyrrolidin. Insbesondere werden die dialkylsubstituierten Formamide verwendet. Als Beispiele für N-alkylierte Lactame sind N-Methylpyrrolidon und N-Äthylcaprolactam anzuführen.

Das Verfahren läßt sich beispielsweise wie folgt durchführen. Man kann in ein Gemisch der Hydroxy-

35 verbindung mit dem disubstituierten Carbonsäureamid bei Raumtemperatur Thionylchlorid langsam einbringen oder Phosgen gasförmig einleiten, oder man kann zunächst Thionylchlorid und das disubstituierte Carbonsäureamid mischen und die Hydroxyverbindung zugeben. Zur Vervollständigung der Reaktion ist es zweckmäßig, nach beendeter Vermischung der Reaktionsteilnehmer und der Zusätze eine Zeitlang zu rühren und dann auf etwa 50°C zu erwärmen. In manchen Fällen ist eine Erwärmung auf höhere Temperaturen, z. B. auf 110°C, erforderlich. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt in der üblichen Weise.

Wendet man z. B. bei den Diolen je Hydroxylgruppe eine äquivalente oder darüber hinausgehende Menge an Chlorierungsmittel an, so erhält man vorwiegend die Dichlorverbindung. Bei den Tri- und Tetrahydroxyverbindungen kann man durch Wahl der Mengen-

verhältnisse zwischen der Hydroxyverbindung und dem Chlorierungsmittel vollständig oder nur teilweise Chlorierung erreichen, wobei bei teilweiser Chlorierung verschieden weit chlorierte Verbindungen nebeneinander entstehen.

Die N,N-dialkylsubstituierten Carbonsäureamide oder N-alkylierten Lactame werden in Mengen von 0,01 bis 1 Mol je Mol Chlorierungsmittel zugegeben.

In den folgenden Beispielen bedeuten Teile Gewichtsteile.

Beispiel 1

In eine Mischung von 1300 Teilen Butin-(2)-diol-(1,4) und 150 Teilen N,N-Dimethylformamid werden im Laufe von 8 Stunden 3900 Teile Thionylchlorid eingetragen. Die Reaktionsmischung wird durch Kühlung bei 20 bis 30°C gehalten und nach Beendigung der Thionylchloridzugabe noch über Nacht gerührt. Anschließend wird kurzzeitig auf 50°C erwärmt und dann die Reaktionsmischung destilliert.

Man erhält 1731 Teile (94% der Theorie) 1,4-Dichlorbutin-(2) vom Kp._{22 Torr} 68 bis 70°C.

Beispiel 2

In 3900 Teile Thionylchlorid werden unter Kühlung auf 20 bis 25°C und Rühren 36 Teile N,N-Dimethylformamid eingetragen. Anschließend werden 1000 Teile 2-Pentindiol-(1,4) unter Kühlung auf 20 bis 25°C innerhalb von 5 Stunden zugefügt.

Das Reaktionsgemisch wird dann 1 Stunde lang auf 45°C erwärmt und dann mit Wasser versetzt. Das Umsetzungsgemisch wird mit Wasserdampf destilliert, die wäßrige Phase des Destillats mit Äther extrahiert.

Organische Phase und Ätherextrakt der wäßrigen Phase werden unter vermindertem Druck fraktioniert.

Man erhält 1080 Teile 1,4-Dichlorpentin-(2) vom Kp._{1 Torr} 41 bis 43°C; $n_D^{25} = 1,4912$. Ausbeute 79% der Theorie.

Beispiel 3

In eine Lösung von 140 Teilen Phosgen in 300 Teilen Toluol, welche auf 5°C abgekühlt ist, wird im Laufe von 3 Stunden eine Lösung von 104 Teilen Pentaerythritdichlorhydrin und 88 Teilen N,N-Dimethylformamid in 320 Teilen Toluol unter Rühren und äußerer Kühlung zugegeben. Nach beendeter Zugabe läßt man die Temperatur ansteigen, erwärmt dann bis zur Rückflußtemperatur und hält das Gemisch 4 Stunden lang im Sieden. Nach dem Abkühlen wird die toluolische Lösung mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand fraktioniert destilliert.

Man erhält 111 Teile Tetrachlormethyl-methan vom Kp._{18 Torr} 112 bis 113°C, Fp. 94 bis 95°C.

Beispiel 4

Ein Gemisch aus 200 Teilen 1,4-Dichlorbutin-(2) und 50 Teilen N,N-Dimethylformamid, das sich in einem mit Solekühler versehenen Rührgefäß befindet, wird bei Raumtemperatur mit Phosgen gesättigt. Dann werden bei 40 bis 50°C innerhalb von 4 bis 7 Stunden gleichzeitig 430 Teile geschmolzenes Butin-(2)-diol-(1,4) und 1000 Teile Phosgen zugefügt. Es wird 1 Stunde bei 50°C nachgerührt, das überschüssige Phosgen vertrieben und das Reaktionsgemisch destilliert. Man erhält 755 Teile, entsprechend 90% der Theorie, 1,4-Dichlorbutin-(2) vom Kp._{18 Torr} 63 bis 64°C.

Beispiel 5

Ein Gemisch von 52 Teilen 2,3-Dimethyl-4-hexin-(2,3,6)-triol und 5 Teilen N,N-Dimethylformamid wird bei einer Temperatur zwischen 30 und 40°C im Laufe einer Stunde mit 228 Teilen Thionylchlorid versetzt. Die Mischung wird weitere 6 Stunden bei 30 bis 40°C und weitere 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 1000 Teile Wasser gegossen und die organische Phase mit Methalenchlorid aufgenommen. Nach dem Trocknen und Abziehen des Methylenchlorids wird der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert.

Man erhält 31 Teile 2,3,6-Trichlor-2,3-dimethyl-4-h xin vom Kp._{1,7 Torr} 85 bis 87°C, $n_D^{25} = 1,5167$.

Beispiel 6

In 1428 Teile siedendes Thionylchlorid wird eine Mischung von 310 Teilen Glykol und 37 Teilen N,N-Dimethylformamid unter Rühren innerhalb 6 Stunden zugefügt. Das Reaktionsgemisch wird eine weitere Stunde gerührt. Dann wird es mit 500 Teilen Wasser versetzt und die organische Phase mit Sodaaflösung neutral gewaschen. Nach Trocknen der organischen Schicht erhält man bei der Destillation 420 Teile Dichloräthan.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung aliphatischer Di- und Polychlorverbindungen aus den entsprechenden Di- oder Polyhydroxyverbindungen durch Behandlung mit Chlorierungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die aliphatischen Di- oder Polyhydroxyverbindungen in Gegenwart N,N-dialkylsubstituierter Carbonsäureamide niederer aliphatischer Carbonsäuren oder N-alkylsubstituierter Lactame mit den Hydroxylgruppen mindestens äquivalenten Mengen von Thionylchlorid oder Phosgen umsetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:

Britische Patentschrift Nr. 595 539;
Journ. chem. soc., London, 1946 (2), S. 1009 und 1011.